

發明專利說明書 200418947

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92126656

※ 申請日期： 92.9.26 ※IPC 分類： C09J 133/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

可移除之具水白抗性之壓力敏感型黏合劑

REMOVABLE, WATER-WHITENING RESISTANT PRESSURE
SENSITIVE ADHESIVES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

比利時商UCB有限公司

UCB S.A.

代表人：(中文/英文)

艾倫 諾里斯

NORRIS, ALLEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

比利時布魯塞爾市瑞雪許路60號

ALLEE DE LA RECHERCHE 60, B-1070 BRUSSELS, BELGIUM

國 籍：(中文/英文)

比利時 BELGIUM

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(-中文/英文)

1. 忠-興 郭

JONG-SHING GUO

2. 奧古斯汀 T. 陳

AUGUSTIN T. CHEN

3. 雪倫 D. 崔伯利

SHARON D. TREMBLEY

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國麻州長草原市坎特伯里路29號

29 CANTERBURY LANE, LONGMEADOW, MASSACHUSETTS
01095, U.S.A.

2. 美國麻州長草原市法明頓路893號

893 FARMINGTON, LONGMEADOW, MASSACHUSETTS 01106,
U.S.A.

3. 美國麻州奇柯比市前街878號

878 FRONT STREET, CHICOPEE, MASSACHUSETTS 01020, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年09月26日；60/413,786

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年09月26日；60/413,786

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以水性乳液為基礎之可移除之壓力敏感型黏合劑。本發明之可移除之壓力敏感型黏合劑具有增強的水白抗性。

【先前技術】

可移除之壓力敏感型黏合劑用於各種產物上，包括標籤、膠帶、薄膜等，可使產物黏至基材，而後毫無困難地自基材移除且不留下任何汙點或殘餘物。為了適合該應用，壓力敏感型黏合劑必須具有良好黏合性及低剝離強度且必須不會顯示黏合性隨著時間而顯著增加。最好是，壓力敏感型黏合劑應在各種基材上顯示該物理性。典型市售可移除之丙烯酸水性乳液壓力敏感型黏合劑無法與用於戶外應用之薄膜面料(facestock)使用。一種戶外應用涉及裝飾性識別標記，其施加至基材如玻璃。施加該裝飾性識別標記至基材之一技術為在黏合劑及/或基材上噴水，使得識別標記滑動在基材上容易定位。然而，在該技術中，丙烯酸水性乳液黏合膜接觸水成為牛奶狀。另一戶外應用涉及保護膜，其藉由黏合劑施加至施工項目之材料，其中薄膜用以保護施工材料，直到施工完成為止。覆蓋施工材料之保護膜暴露至戶外環境之水或高溼度時常造成丙烯酸水性乳液黏合劑成為牛奶狀。關於透明面料，此水白性導致無法滿意之外觀。

關於可與戶外應用之裝飾或保護性薄膜及識別標記使用

之成功丙烯酸水性乳液可移除之壓力敏感型黏合劑，黏合劑必須顯示良好抗水性連同黏合劑對薄膜面料之良好固定性以確保自基材之清潔移除性。證實具有良好抗水白性之市售丙烯酸水性乳液可移除之壓力敏感型黏合劑為永久性黏合劑，即，若移除面料時，留下黏合劑殘餘物在基材上者。證實具有良好薄膜固定性之市售丙烯酸水性乳液可移除之壓力敏感型黏合劑亦顯示不良抗水白性。因此，需要一種顯示所欲移除性與抗水白性之丙烯酸水性乳液之壓力敏感型黏合劑。

【發明內容】

根據本發明，提供一種可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑(PSA)，包含交聯水性乳液聚合物，包含(a)至少一種疏水性單體，選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，或至少一個苯乙烯單體與至少一個醇之(甲基)丙烯酸烷酯之混合物，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，其中當苯乙烯單體存在時，苯乙烯單體存在之量為全部疏水單體混合物之最多約30重量%；(b)大於1重量%至少一種親水性單體；(c)大於3重量%至少一種具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體；(d)視需要至少一種局部親水性單體，選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分具有1至2個碳原子、N-乙炔基-2-吡咯烷酮、或其混合物；及(e)有效量之至少一種水溶性或水分散性可聚合界面活性劑，選自具有終端烷基胺部分之化合物、具有至少一個烯基取代基之經取代苯基化

合物、聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸鹽、或其混合物；其中交聯水性乳液聚合物係與有效量之至少一種聚醯肼交聯劑交聯，單體(a)、(b)、(c)及(d)之重量%係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量計，而交聯水性乳液聚合物之平均粒子大小為低於約400微米。

本發明提供一種可用於裝飾性或保護性薄膜及戶外應用之識別標記之水性乳液壓力敏感型黏合劑，黏合劑顯示自基材之可移除性及當在使用時受到水或高溼度時之良好抗水性。本發明之壓力敏感型黏合劑具有良好黏合性及低剝離強度。塗佈本發明之可移除抗水白性壓力敏感型黏合劑組合物之面料顯示低剝離強度，而失效模式實質上為黏合劑失效。剝離黏合性端視本發明之水性黏合劑組合物及基材而定。例如，本發明之PSA組合物用黏合劑失效模式通常顯示乾薄膜剝離值低於約2.5磅/每吋(431 N/m)之剝離力，較佳為約0.1至約2磅/每吋(約17.2至345 N/m)之剝離力。

本發明之可移除之壓力敏感型黏合劑顯示增強的抗水白性。水白性之程度可藉浸泡黏合劑薄膜於室溫水內24小時目視並以目視黏合劑白化之等級而決定。

本發明提供一種可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑(PSA)，包含交聯水性乳液聚合物，包含(a)至少一種疏水性單體，選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，或至少一個苯乙烯單體與至少一個醇之(甲基)丙烯酸烷酯之混合物，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，其中當苯乙烯單體

存在時，苯乙烯單體存在之量為全部疏水單體混合物之最多約30重量%；(b)大於1重量%至少一種親水性單體；(c)大於3重量%至少一種具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體；(d)視需要至少一種局部親水性單體，選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分具有1至2個碳原子、N-乙炔基-2-吡咯烷酮；或其混合物；及(e)有效量之至少一種水溶性或水分散性可聚合界面活性劑，選自具有終端烯丙基胺部分之化合物、具有至少一個烯基取代基之經取代苯基化合物、聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸鹽、或其混合物；其中交聯水性乳液聚合物係與有效量之至少一種聚醯肼交聯劑交聯，單體(a)、(b)、(c)及(d)之重量%係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量計，而交聯水性乳液聚合物之平均粒子大小為低於400微米。

可根據本發明使用之疏水性單體包括醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，及至少一個苯乙烯單體與至少一個醇之(甲基)丙烯酸烷酯之混合物，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子。本文所用之術語(甲基)丙烯酸烷酯包括丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯。丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯單體之烷基較佳為具有4至約14個碳原子，更佳為4至約10個碳原子，最佳為4至約8個碳原子之直線或分支烷基。適當丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯之例包括但不限於丙烯酸異辛酯、丙烯酸-4-甲基-2-戊酯、丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己

酯、甲基丙烯酸異癸酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸異癸酯等、單一或二種或多種之混合物。適當苯乙烯單體之例包括但不限於苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、第三丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯等、單一或二種或多種之混合物。

目前較佳丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯單體為丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯、及其混合物。目前較佳苯乙烯單體為苯乙烯。

以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量為基礎之疏水性單體量較佳為約50至約95重量%，更佳為約70至約90重量%，最佳為約75至約90重量%。

當苯乙烯單體用於本發明時，苯乙烯單體之量可便利地表示為全部疏水性單體混合物之重量%。當使用苯乙烯單體時，苯乙烯單體之量為全部疏水性單體混合物最多約30重量%，較佳為約5至約30重量%，且更佳為約10至約20重量%。

可根據本發明使用之親水性單體為可與疏水性單體共聚合並為水溶性之單體。親水性單體係選自單烯烴單羧酸、單烯烴二羧酸、丙烯酸2-羥基乙酯或其混合物。

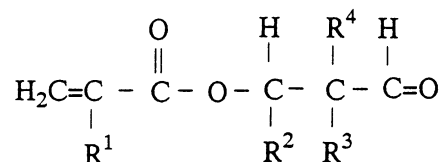
適當親水性單體之例包括但不限於丙烯酸、甲基丙烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、依康酸、巴豆酸、低聚合丙烯酸、丙烯酸2-羥基乙酯及其混合物。目前較佳親水性單體為丙烯酸、丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸及其混合物。

以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量為基礎之親水性單體量為大於1重量%，較佳為約2至約10重量%，更佳為約3

至約10重量%，最佳為約3至約8重量%。

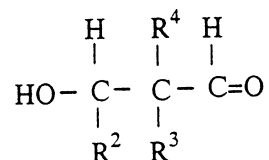
可根據本發明使用之具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體為含有一個或多個醛基或酮基及可聚合碳-碳雙鍵之單體。

具有醛或酮基之適當單烯烴系不飽和單體之例包括但不限於丙烯醛、甲基丙烯醛、乙烯苯醛、巴豆醛、通式之(甲基)丙烯氧基烷基丙醛



其中 R^1 為-H或 $-\text{CH}_3$ 、 R^2 為-H或具有1至3個碳原子之烷基、 R^3 為具有1至3個碳原子之烷基、及 R^4 為具有1至4個碳原子之烷基)、乙醯醋酸乙烯酯、乙醯醋酸烯丙酯、乙烯苯甲酮、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯、乙烯乙酮、乙烯異丁酮、乙烯丁酮、二丙酮(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸丙酮酯、丙烯酸2-羥基丙酯-醋酸乙醯酯、丙烯酸1,4-丁二醇酯-醋酸乙醯酯。

上述(甲基)丙烯氧基烷基丙醛可藉英國專利1,601,077號所述之方法，在40至120°C，特別氏60至90°C下，在惰性稀釋劑及小量磺酸與礦物酸存在下，藉酯化通式之 β -羥基烷基丙醛



(其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 定義如上) 製備。

具有醛或酮基之目前較佳單烯烴系不飽和單體為二丙酮丙烯醯胺、二丙酮丙烯酸酯、丙烯醛或其混合物。

以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量為基礎之具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體量為大於3至約20重量%，較佳為約3.5至約20重量%，更佳為約4至約10重量%。

可根據本發明使用之局部親水性單體包括醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部份具有1至2個碳原子、N-乙烯基-2-吡咯烷酮或其混合物。局部親水性單體亦稱為局部水溶性單體。

適當局部親水性單體之例包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮及其混合物。目前較佳局部親水性單體為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯及其混合物，以丙烯酸甲酯最佳。

局部親水性單體視需要存在於本發明之水性乳液聚合物內。以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量為基礎之局部親水性單體量為0至約45重量%，較佳為約5至約25重量%，更佳為約5至約15重量%。

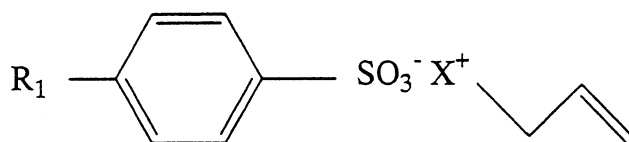
可根據本發明使用之具有終端烯丙胺部分之水溶性或水分散性可聚合界面活性劑包括該等揭示於以引例方式併入本文之美國專利5,928,783號及美國專利6,239,240號之可聚合界面活性劑。本發明之可聚合界面活性劑最好含有選自磺酸鹽烯丙胺部分、硫酸鹽烯丙胺部分或磷酸鹽烯丙胺部分之親水性部分及選自-R或具有式 $RO-(CH_2CH_2O)_n-$ 之基團

之疏水性部份；其中R為烷基或經烷基取代之苯基，其中烷基具有1至20個碳原子，較佳為10至18個碳原子，及n為2至100，較佳為2至15之整數。親水性部分與疏水性部份利用共價鍵連接。該可聚合界面活性劑之組合可用於製備本發明之聚合物。可用於本發明之具有終端烯丙胺部分之水溶性或水分散性可聚合界面活性劑可獲自Stepan公司，商品名稱為Polystep[®]NMS。

具有終端烯丙胺部分之水溶性或水分散性可聚合界面活性劑包括但不限於下列實例。

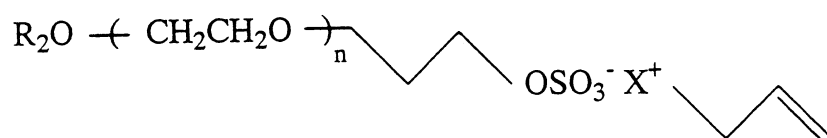
【實施方式】

較佳可聚合界面活性劑為具有下式之烷苯磺酸之烯丙胺鹽



其中R₁為具有1至20個碳原子，較佳為10至18個碳原子之烷基，X⁺係選自⁺NH₃、⁺NH₂R₄或⁺NHR₄R₅，其中R₄及R₅獨立選自C₁-C₄烷基或羥基烷基。X⁺較佳為⁺NH₃。此類可聚合界面活性劑為十二烷苯磺酸之烯丙胺鹽。

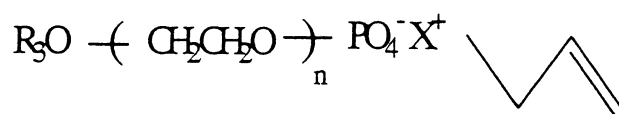
另一較佳可聚合界面活性劑為具有下式之烷醚硫酸之烯丙胺鹽



其中R₂為具有1至20個碳原子，較佳為10至18個碳原子之烷

基， n 為2至100，較佳為2至15之整數，及 X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 或 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。 X^+ 較佳為 $^+NH_3$ 。此類可聚合界面活性劑之例為月桂基硫酸之烯丙胺鹽。

另一較佳可聚合界面活性劑為具有下式之磷酸酯之烯丙胺鹽



其中 R_3 為具有1至20個碳原子之烷基， n 為2至100，較佳為2至15之整數，及 X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 或 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。 X^+ 較佳為 $^+NH_3$ 。此類可聚合界面活性劑之例為乙氧化壬基苯酚(9莫耳EO)磷酸酯之烯丙胺鹽。

另一較佳可聚合界面活性劑為具有下式之硫酸之烯丙胺鹽

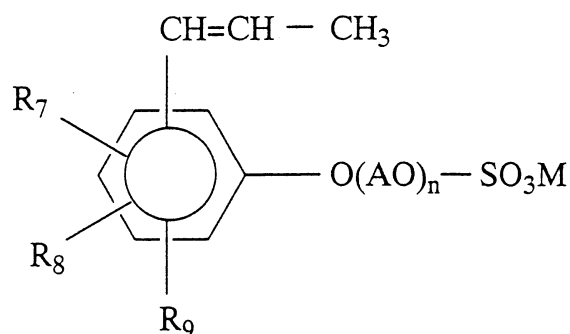


其中 R_6 為具有6至20個碳原子，較佳為10至18個碳原子之烷基， X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 或 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。 X^+ 較佳為 $^+NH_3$ 。

可根據本發明用作水溶性或水分散性可聚合界面活性劑之具有至少一個烯基取代基之經取代苯基化合物包括該等揭示於以引例方式併入本文之美國專利5,332,854號者。

適當具有至少一個烯基取代基之適當經取代苯基化合物

包括具有下式之化合物：



其中 R_7 為含有 6 至 18 個碳原子之烷基、烯基或芳烷基； R_8 為氫原子或含有 6 至 18 個碳原子之烷基、烯基或芳烷基； R_9 為氫原子或丙烯基；A 為含有 2 至 4 個碳原子之未經取代或經取代伸烷基；n 為 1 至約 200，較佳為 2 至約 100 之整數；及 M 為鹼金屬、銨離子或烷醇胺殘基。

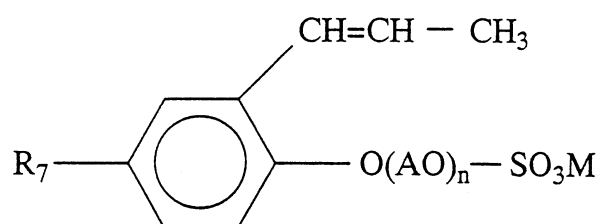
在本發明之經取代苯基化合物中， R_7 及 R_8 之烷基、烯基及芳烷基可獨立選擇並可為相同或不同。適當烷基包括但不限於己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基及十八烷基。適當烯基包括但不限於己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基及十八烯基。適當芳烷基包括但不限於苯乙烯基、苄基及枯基。

丙烯基可作為反式或順式異構物。為了本發明之目的，此等異構物可單獨或作為混合物使用。

關於 A，適當未經取代或經取代伸烷基包括，例如，伸乙基、伸丙基、伸丁基、及伸異丁基。聚氧伸烷基 $-(\text{AO})_n-$ 可為同質、嵌段或無規聚合物或其混合物。

製造本發明之經取代苯基界面活性劑之反應條件並不重要。例如，經取代苯基界面活性劑可以一般方式將氧化伸烷如氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)加入烷化丙烯苯酚內、用硫酸化劑如硫酸、磺酸、氯磺酸等硫酸化加成物、接著用鹼性物質中和而製成。

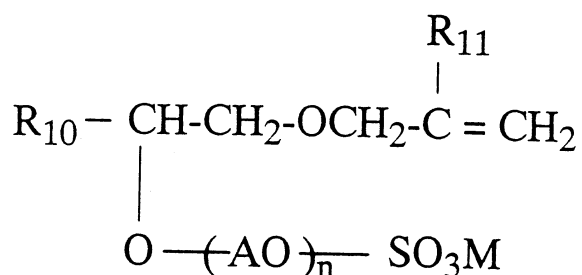
經取代苯基化合物之較佳基為該等具有下式之化合物：



其中 R_7 、A、M及n定義如上。較佳化合物為該等化合物，其中 R_7 為烷基、A為乙烯(- CH_2CH_2 -)及M為鹼金屬或銨。最佳化合物為該等化合物，其中M為銨、 R_7 為壬基、及n為約10至約30，如化合物獲自 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku公司(東京，日本)，商品名稱 Hitenol BC。

可根據本發明用作水溶性或水分散性可聚合界面活性劑之聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸鹽化合物包括該等揭示於日本專利 JP 2596441 B2 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku公司)者。

適當聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸鹽化合物包括具有下式之化合物：

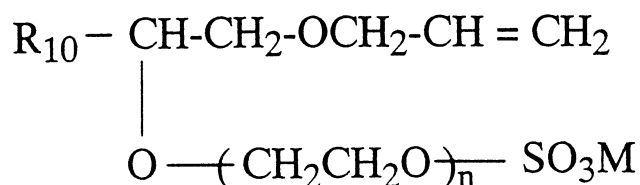


其中 R_{10} 為含有 8 至 30 個碳原子，較佳為 8 至 14 個碳原子，更佳為 10 至 12 個碳原子之直線或分支烷基； R_{11} 為氫或甲基，較佳為氫；A 為含有 2 至 4 個碳原子之未經取代或經取代之伸烷基；n 為 0 或 1 至約 200，較佳為 2 至約 100，更佳為 2 至約 30 之整數；M 為鹼金屬、銨離子或烷醇胺殘基。烷醇胺殘基之例包括單乙醇胺、三乙醇胺等。

關於 A，適當未經取代或經取代伸烷基包括，例如，伸乙基、伸丙基、伸丁基、及伸異丁基。聚氧伸烷基 $-(AO)_n-$ 可為同質、嵌段或無規聚合物或其混合物。

本發明之聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸鹽化合物可根據日本專利 JP 2596441 B2 號所述之方法製備。

聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸鹽化合物之較佳基為該等具有下式之化合物：



其中 R_{10} 為含有 8 至 14 個碳原子，較佳為 10 至 12 個碳原子之烷基；n 為約 1 至約 200，較佳為約 2 至約 100，更佳為約 2 至約 30；M 為鹼金屬、銨離子或烷醇胺殘基。更佳化合物為該等化合物，其中 R_{10} 為癸基或十二烷基，n 為 5 至 10，及 M 為 NH_4 ，如化合物獲自 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku 公司(東京, 日本)，商品名稱 Hitenol[®] KH。

用於製備本發明之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑

之水溶性或水分散性可聚合界面活性劑之全部量係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量為基礎且為約0.1至約5重量%，較佳為約0.5至約2重量%。

製備本發明之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑之方法視需要使用，而本發明之交聯水性乳液聚合物除了本發明之可聚合界面活性劑以外，視需要亦包含非可聚合界面活性劑。可使用之非可聚合乳化劑，即，界面活性劑包括陰離子、非離子、陽離子或兩性離子乳化劑及其混合物。較佳為離子乳化劑，最佳為陰離子乳化劑。適當陰離子乳化劑之例包括但不限於烷芳磺酸鹽(如十二烷基苯磺酸鈉)、烷硫酸鹽(如十二烷基硫酸鈉、十二烷基硫酸銨)、乙氧化醇之硫酸鹽(如月桂醚硫酸鈉)、乙氧化烷基苯酚之硫酸鹽及磺酸鹽(如壬基苯酚醚(EO=30)硫酸銨、烷芳聚醚磺酸之鈉鹽)、硫基琥珀酸鹽(如二辛硫基琥珀酸鈉)、二苯磺酸鹽(如十二烷基二苯氧化二磺酸鈉)及其混合物。適當非離子乳化劑之例包括但不限於乙氧化醇類(如乙氧化油醇)、乙氧化烷基苯酚(如乙氧化壬基苯酚)及其混合物。適當陽離子乳化劑之例包括但不限於乙氧化脂肪胺(如乙氧化牛脂胺)。

離子非可聚合界面活性劑最好與本發明之可聚合界面活性劑組合使用供製備本發明之交聯水性乳液聚合物用於本發明之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑。

當使用時，非可聚合界面活性劑之典型濃度係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量為基礎且為約0.1至約2重量%，較佳為約0.1至約1重量%。

製備本發明之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑之方法亦可使用至少一種水溶性聚合引發劑。可使用通常接受供丙烯酸酯單體之水性乳液聚合之任何傳統水溶性聚合引發劑而該聚合引發劑為此技藝已知者。水溶性聚合引發劑之典型濃度為裝入預水性乳液內之單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量之約0.01至約1重量%，較佳為約0.01至約0.5重量%。水溶性聚合引發劑可單獨使用或與一種或多種傳統還原劑如亞硫酸氫鹽、偏亞硫酸氫鹽、抗壞血酸、次硫酸甲醛鈉、硫酸亞鐵、硫酸亞鐵銨、高鐵乙二胺-四醋酸等組合使用。可根據本發明使用之水溶性聚合引發劑包括水溶性過硫酸鹽、過氧化物、偶氮化合物等及其混合物。水溶性聚合引發劑之例包括但不限於過硫酸鹽(如過硫酸鉀及過硫酸鈉)、過氧化物(如過氧化氫及氫過氧化第三丁酯)及偶氮化合物(如4,4'-偶氮雙(4-氰基-戊酸)、V-501(獲自 Wako Chemicals)。目前較佳水溶性聚合引發劑為過硫酸鹽，特別是過硫酸鉀。

聚合作用可藉任何熟習此技藝者已知方法如加熱或輻射引發。引發方法端視所用之水溶性聚合引發劑而定，熟習此技藝者當可容易明白。

水溶性聚合引發劑可以任何此技藝已知方式加入聚合反應內。最好將一部份引發劑加入最初反應器裝料內，其包含水、有效量之水溶性或水分散性可聚合界面活性劑及最初量之聚合引發劑。引發劑之其餘部分可在水性乳液聚合期間以連續或遞增方式加入。最好是以遞增方式加入其餘

引發劑。

聚合後，膠乳水性乳液之pH係藉以提高pH至至少6，較佳為約6.5至約9，更佳為約7至約8所需之量與適當鹼接觸膠乳水性乳液調整。調整膠乳水性乳液之pH之適當鹼之例包括鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、氫氧化銨、胺等及其混合物。用於本發明之較佳鹼為氫氧化銨。

膠乳水性乳液通常具有固體含量為約40至約70重量%，較佳為約45至55重量%。

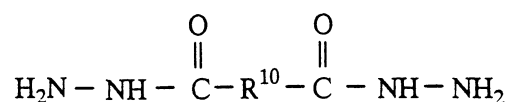
聚合反應可在任何可水性乳液聚合之傳統反應容器內進行。

聚合作用可在通常供水性乳液聚合之溫度下進行。聚合作用較佳在溫度範圍為約50至約95℃，較佳為約60至約85℃下進行。

聚合時間為根據其他反應條件如溫度概況及反應組件如單體、引發劑等達成所欲轉化所需之時間。熟習此技藝者當可容易明白聚合時間。

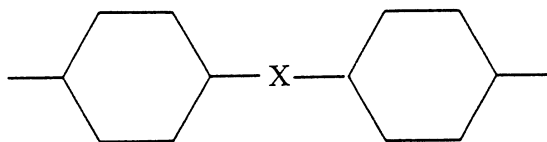
本發明PSA組合物所用之交聯劑為聚醯肼化合物，具有至少二個醯肼，即，NH-NH₂基，其可與具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體內之醛或酮基反應。

適當聚醯肼化合物之例包括二醯肼，如下式所表示者

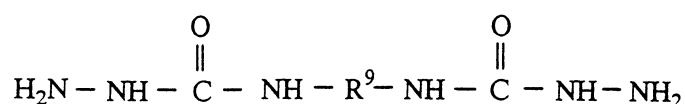


其中R¹⁰係選自具有0至約10個碳原子，較佳為2至10個碳原

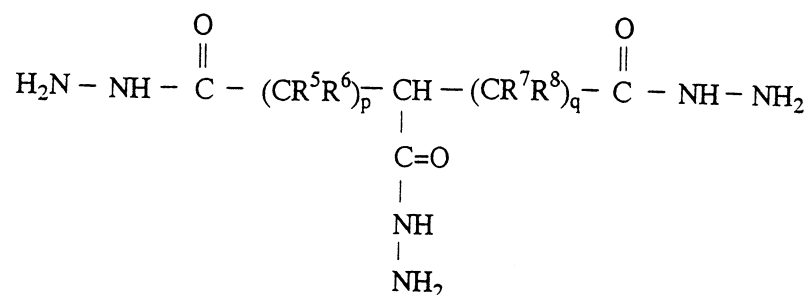
子之直線或分支二價伸烷基、具有4至約8個碳原子之二價脂環基、二價芳香族環，或



其中環為脂環或芳香族環而X係選自 -O-, -S-, -SO₂-, 或 -C(O)-；雙-半卡必肼，如該等下式所表示者



其中R⁹為具有2至約7個碳原子之二價直鏈或支鏈伸烷基或具有6至約8個碳原子之二價碳環基，如鄰-、間-或對-伸苯、伸甲苯、環己烯或甲基環己烯；三醯肼，如該等下式所表示者



其中R⁵-R⁸係獨立選自H或OH，p為0至3之整數，q為2至8之整數，但其限制條件為p+q≤8而p<q；脂肪族四醯肼如乙二胺四醋酸四醯肼；及芳香族聚羧酸聚醯肼如苯均四酸三醯

肼或苯均四酸四醯肼；及其混合物。

上述聚醯肼化合物之特定例包括但不限於草酸二醯肼、丙二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼；單烯烴不飽和二羧酸二醯肼如順丁烯二酸二醯肼、反丁烯二酸二醯肼、依康酸二醯肼；碳酸聚醯肼如碳酸二醯肼；芳香族二醯肼如酞酸二醯肼、對酞酸二醯肼、異酞酸二醯肼；三醯肼類如1,2,4-丁烷三碳醯肼、1,1,4-丁烷三碳醯肼、1,2,5-戊烷三碳醯肼、1,3,6-己烷三碳醯肼、1,3,7-庚烷三碳醯肼、及1-羥基-1,2,4-丁烷三碳醯肼；及其混合物。

較佳聚醯肼為脂肪族二羧酸二醯肼如己二酸二醯肼。

聚醯肼通常獲得作為醯肼與多官能有機羧酸(或其對應酯、醯胺、醯基鹵或酐)之反應產物。多官能有機羧酸本質上可為脂肪族或芳香族並可含有分支或直線基柱。此及其他肼解反應敘述於"醯肼化學"，H. Paulsen and D. Stoye, Chapter 10, pp. 515-600於"醯胺之化學"，H. Zabicky, Ed., Interscience Publishers, 紐約市，紐約州，1970。

用作本發明PSA組合物內交聯劑之有效量之聚醯肼化合物具有醯肼基之量範圍為包含於具有存在於共聚物水性乳液之醛或酮基之單烯烴系不飽和單體內之每一當量酮或醛基0.02至5當量，較佳為0.1至3當量，更佳為0.5至2當量。

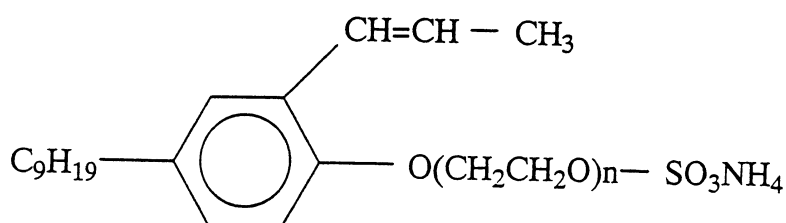
用作PSA組合物內交聯劑之聚醯肼化合物可在聚合過程期間、在聚合過程結束時或在壓力敏感型黏合劑之調配期間加入水性乳液聚合物內。最好在壓力敏感型黏合劑之調

配期間加入聚醯肼化合物。

實例

材料來源之縮寫

2-EHA :	丙烯酸 2-乙基己酯 ; Ashland 公司
BA :	丙烯酸丁酯 ; Ashland 公司
ST :	苯乙烯 ; Shell Chemicals 公司
EA :	丙烯酸乙酯 ; Ashland 公司
MA :	丙烯酸甲酯 ; Ashland 公司
HEA :	丙烯酸 2-羥基乙酯 ; Ashland 公司
AA :	丙烯酸 ; Ashland 公司
DAAM :	二丙酮丙烯醯胺 ; Kyowa Hakko USA 公司
ADH :	己二酸二醯肼 ; Kyowa Hakko USA 公司
Hitenol BC-2020 :	20% 活性於水中, n 為約 20 ;



Dai-Ichi Kogyo Seiyaku 公司

PPS :	過硫酸鉀 ; Sigma-Aldrich 公司
NH ₄ OH :	氫氧化銨 (28%) ; Sigma-Aldrich 公司
Abex EP-120 :	硫酸化壬基苯氧基-聚(乙烯氧基)乙醇 (30% 活性) ; Rhodia 公司
AOT-75 :	二辛硫基琥珀酸鈉 (75% 活性) ; Cytec 公司
L-22 :	月桂硫酸銨 (30% 活性) ; Rhodia 公司

CO-660 : Igepal CO 660-乙氧化苯酚壬酯(10莫耳EO) ;
Rhodia公司

BOPP : 雙軸定向的聚丙烯膜 ; Intex公司

BDDM : 丁二醇二甲基丙烯酸酯 ; Sigma-Aldrich公司

DS-4 : 十二烷基苯磺酸鈉(22%活性) ; Rhodia公司

SBC : 碳酸氫鈉 ; Sigma-Aldrich公司

TBHP : 氫過氧化第三丁酯 ; Akzo-Nobel公司

Formapon : 次硫酸甲醛鈉 ; Henkel公司

實例 1

在設有回流冷凝器、熱電偶及四刮刀攪拌器之2升套筒式玻璃反應器內，製備1000.0克聚丙烯酸酯膠乳。單體預乳液係藉混合134.7克水、258.3克2-EHA、89.8克BA、53.9克MA、10.3克HEA、13.5克AA及23.4克DAAM與25.8克Hitenol BC-2020及1.2克AOT製備。反應器裝入334.5克水、1.6克PPS及3.6克Hitenol BC-2020。以分離方式於水中製備44.5克PPS原料溶液(2.5重量%濃度)。用水加熱反應器。當溫度到達78℃時，在速率分別為3.0克/分鐘與13.4毫升/小時下，開始連續加入單體預乳液及PPS原料溶液歷200分鐘。溫度保持在83℃下而聚合裝料自200-350 rpm下連續攪拌。在完成預乳液加成後，將反應器溫度升至86℃並攪拌另外40分鐘。將反應器冷卻至30℃，將0.11克Kathon LX殺蟲劑(Rohm and Haas公司)加入反應器內，並使用28% NH₄OH水溶液將pH調整至7-8之間。

實例 2-6

除了單體濃度如表1般概述調整以外，實例2-6係根據實例1所述之程序聚合。

表 1

實例	2 (對照樣品)	3 (本發明樣品)	4 (對照樣品)	5 (本發明樣品)	6 (本發明樣品)
2-EHA	259.2	258.3	258.3	0.0	258.3
BA	98.8	146.0	110	359.3	94.3
EA	0.0	0.0	0.0	0.0	53.9
MA	53.9	0.0	53.9	53.9	0.0
HEA	10.3	9.0	0.0	0.0	12.6
AA	13.5	13.5	4.5	13.5	11.2
DAAM	13.5	22.5	22.5	22.5	18.9

實例 7 (對照)

除了預乳液係藉混合134.2克水、260.4克2-EHA、89.5克BA、53.7克MA、10.3克HEA、13.4克AA及20.1克DAAM與6.0克L-22、3.6克CO-660及1.8克AOT製備以外，實例7係根據實例1所述之程序聚合。反應器裝入350.2克水、1.6克PPS及6.0克L-22。

實例 8

在設有回流冷凝器、熱電偶及四刮刀攪拌器之2升套筒式玻璃反應器內，製備1000.0克聚丙烯酸酯膠乳。單體預乳液係藉混合140.7克水、269.7克2-EHA、93.8克BA、56.3克MA、10.8克HEA、14.1克AA及24.4克DAAM與27.0克Hitenol BC-2020及1.3克AOT製備。反應器裝入306.6克水、1.6克PPS及2.3克Hitenol BC-2020。以分離方式於水中製備46.4克PPS原料溶液(2.5重量%濃度)。用水加熱反應器。當溫度到達78℃時，在速率分別為3.2克/分鐘與14.5毫升/小時下，開始連續加入單體預乳液及PPS原料溶液歷200分鐘。溫度保持

在 83°C 下而聚合裝料自 200-350 rpm 下連續攪拌。在完成預乳液加成後，將反應器溫度升至 86°C 並攪拌另外 40 分鐘。將反應器冷卻至 30°C，將 0.11 克 Kathon LX 加入反應器內，並使用 28% NH₄OH 水溶液將 pH 調整至 7-8 之間。

實例 9(對照)

在設有回流冷凝器、熱電偶及四刮刀攪拌器之 2 升套筒式玻璃反應器內，製備 1000.0 克聚丙烯酸酯膠乳。單體預乳液係藉混合 146.7 克水、281.1 克 2-EHA、97.8 克 BA、58.7 克 MA、11.2 克 HEA、14.7 克 AA 及 25.4 克 DAAM 與 28.1 克 Hitenol BC-2020 及 1.3 克 AOT 製備。反應器裝入 279.1 克水、1.7 克 PPS 及 0.5 克 Hitenol BC-2020。以分離方式於水中製備 48.4 克 PPS 原料溶液(2.5 重量%濃度)。用水加熱反應器。當溫度到達 78°C 時，在速率分別為 3.3 克/分鐘與 15.1 毫升/小時下，開始連續加入單體預乳液及 PPS 原料溶液歷 200 分鐘。溫度保持在 83°C 下而聚合裝料自 200-350 rpm 下連續攪拌。在完成預乳液加成後，將反應器溫度升至 86°C 並攪拌另外 40 分鐘。將反應器冷卻至 30°C，將 0.11 克 Kathon LX 加入反應器內，並使用 28% NH₄OH 水溶液將 pH 調整至 7-8 之間。

實例 10

在設有回流冷凝器、熱電偶及四刮刀攪拌器之 2 升套筒式玻璃反應器內，製備 1000.0 克聚丙烯酸酯膠乳。單體預乳液係藉混合 152.5 克水、292.2 克 2-EHA、101.6 克 BA、61.0 克 MA、11.7 克 HEA、15.2 克 AA 及 26.4 克 DAAM 與 29.2 克 Hitenol BC-2020 及 1.4 克 AOT 製備。反應器裝入 249.3 克水、

1.8克PPS及1.9克Hitenol BC-2020。以分離方式於水中製備50.3克PPS原料溶液(2.5重量%濃度)。用水加熱反應器。當溫度到達78°C時，在速率分別為3.5克/分鐘與15.7毫升/小時下，開始連續加入單體預乳液及PPS原料溶液歷200分鐘。溫度保持在83°C下而聚合裝料自200-350 rpm下連續攪拌。在完成預乳液加成後，將反應器溫度升至86°C並攪拌另外40分鐘。將反應器冷卻至30°C，將0.11克Kathon LX加入反應器內，並使用28% NH₄OH水溶液將pH調整至7-8之間。

實例11(對照：美國專利4,529,772號,實例10)

在設有回流冷凝器、熱電偶及四刮刀攪拌器之2升套筒式玻璃反應器內，製備930.0克聚丙烯酸酯膠乳。單體預乳液係藉混合170.2克水、227.3克2-EHA、177.3克BA、22.8克苯乙烯、9.1克AA及18.2克DAAM與30.3克EP-120製備。反應器裝入200.0克水、0.5克PPS及39.3克預乳液。以分離方式於水中製備74.6克PPS原料溶液(2.5重量%濃度)。用水加熱反應器。當溫度到達85°C時，在速率分別為3.5克/分鐘與24.9毫升/小時下，開始連續加入單體預乳液及PPS原料溶液歷180分鐘。溫度保持在85°C下而聚合裝料自150-280 rpm下連續攪拌。在完成預乳液加成後，將反應器溫度保持在85°C並攪拌另外60分鐘。將反應器冷卻至30°C，並使用28% NH₄OH水溶液將pH調整至7-8之間。

實例12(對照：美國專利5,763,555號,實例1)

在設有回流冷凝器、熱電偶及四刮刀攪拌器之2升套筒式玻璃反應器內，製備987.7克聚丙烯酸酯膠乳。單體預乳液

係藉混合197.3克去離子水、470.0克2-EHA、10.0克丙烯醯胺(50%)(Cytec)及25.2克BDDM與22.7克DS-4(22%)及1.25克SBC製備。反應器裝入175克去離子水。以分離方式於去離子水中製備25.3克亞硫酸氫鈉原料溶液(1.2重量%濃度)及25.5克PPS原料溶液(3.9重量%濃度)。反應器內之去離子水用氮氣清除並用水加熱。當溫度到達74℃時，將氮氣線再定位於流體上方而將21.8克預乳液、1.3克亞硫酸氫鈉原料溶液及1.3克PPS原料溶液加入反應器內。當溫度到達78℃時，在速率分別為3.9克/分鐘、8.0毫升/小時與8.0毫升/小時下，開始連續加入單體預乳液、亞硫酸氫鈉原料溶液及PPS原料溶液歷180分鐘。溫度保持在78℃下而聚合裝料自200-250 rpm下連續攪拌。在完成預乳液加成後，將反應器溫度升至80℃並攪拌另外60分鐘。在保持期間後，將3.8克TBHP原料溶液(13.2重量%濃度)及3.8克Formapon原料溶液(13.2重量%濃度)加入反應器內並混合15分鐘。將反應器冷卻至30℃，然後將28.0克Kathon LX溶液(3.6重量%濃度)加入反應器內。使用28% NH₄OH水溶液將pH調整至7-8之間。

實例 13

調配物與試驗

膠乳係根據表2所示之準位用己二醯肼(ADH)調配。表2中實例13(對照)所示之調配過膠乳樣品為不加入ADH之實例6之膠乳。各調配物之平均粒子大小係使用Horiba雷射散射粒子大小分布分析器型號LA-910測定。

調配過膠乳直接塗佈在1.0密耳電暈處理的BOPP膜上。將薄膜空氣乾燥15分鐘並在90°C下加熱乾燥5分鐘。將塗佈過BOPP層壓至矽酮脫模墊片。壓片結構在180°動態剝離及水白試驗前在72±2°F及50±2%RH下調節72小時(CTH調節)。除去脫模墊片，將四條1"x5.5"試驗條黏合至不鏽鋼板歷24小時(1樣品)及一週(3樣品)。一週樣品暴露至CTH調節、70°C或38°C/98%RH。熱與溼度熟化的樣品在180°動態剝離試驗前在CTH調節下再調節1小時。試驗重複進行。平均剝離強度(Ib_f/in)係在Instron Test Machine (型號1125)上藉由在180°角度下自板剝離一條測定。在紀錄的結果中，剝離失效之模式證實如下："A"意指黏合失效，即，黏合劑完全自基材分離，"C"意指黏結失效，其中黏合劑一半留在基材上而一半留在面料上。"T"意指轉移失效，其中黏合劑全部轉移至基材。剝離失效模式"A"可接受。剝離失效模式"C"或"T則不可接受，因為黏合劑留在基材上。

水白試驗係藉浸泡塗佈黏合劑之BOPP膜於水中，使黏合劑層與水直接接觸而進行。在24小時浸泡後，進行塗膜之視覺檢查。0等級表示黏合劑無白化，而五等級指出牛奶白膜。1至5之數目表示白化之增加準位。低於3之等級為可接受的黏合劑水白之準位。

此結果證實本發明之交聯PSAs為可移除(可接受的剝離強度及黏合劑失效模式)及具有抗水白性(白化速率低於3)，而對照樣品則不可接受，因為其不具抗水白性亦不可移除(不可接受的黏合劑失效模式)

表2

實例號數：	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
界面活性劑：	INV	CON	INV	CON	INV	INV	CON	INV	CON	INV	CON	CON	CON
L-22							0.8						
Abex EP-120											2		
BC-2020	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3		1.25	1.2	1.2			1.3
AOT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2			0.2
CO-660							0.8						
DS-4													
單體：												1	
2-EHA	57.5	57.7	57.5	57.5		57.5	58.2	57.5	57.5	57.5	50	94	57.5
BA	20	22	32.5	24.5	80	21	20	20	20	20	39		21
ST											5		
EA						12							12
MA	12	12		12	12		12	12	12	12			
HEA	2.3	2.3	2			2.8	2.3	2.3	2.3	2.3			2.8
AA	3	3	3	1	3	2.5	3	3	3	3	2		2.5
DAAM	5.2	3	5	5	5	4.2	4.5	5.2	5.2	5.2	4		4.2
丙烯酸酯/BDDM												1/5	
交聯劑：ADH	2.3	1.3	2.3	2.3	2.3	1.9	2	2.3	2.3	2.3	1.8	0	0
粒子大小(nm)	83	87	89	89	89	92	76	103	475	143	157	467	92
白化：	0	4	0.1	3	1.5	0	4	0	3	0	4	5	0.5
BOPP膜：													
PL24			0.19A	0.23A	0.67A	0.37A	0.49A	0.40A	0.37A	0.54A	0.48A	0.35A	1.29A
PL1W			0.29A	0.33A	0.76A	0.53A	0.58A	0.53A	0.52A	0.70A	0.56A	0.34A	2.45C
PL1W (70°C)	0.87A	1.13A	0.67A	0.70A	1.38A	0.76A	0.93A	0.91A	0.79A	0.98A	1.14A	0.32A	1.70T
PL1W (98%)	0.74A	0.96A	0.57A	0.61	0.66A	0.72A	0.89A	0.79A	0.69A	0.84A	0.90A	0.08A	1.53T

INV = 本發明樣品；CON = 對照樣品

伍、中文發明摘要：

揭示一種包含交聯水性乳液聚合物之可移除之具增強水白抗性之壓力敏感型黏合劑組合物。交聯水性乳液聚合物包含(a)至少一種疏水性單體；(b)大於1重量%之至少一種親水性單體；(c)大於3重量%之至少一種具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體；(d)視需要至少一種局部親水性單體；及(e)有效量之至少一種水溶性或水分散性可聚合界面活性劑；其中交聯水性乳液聚合物係與有效量之至少一種聚醯肼交聯劑交聯，單體(a)、(b)、(c)及(d)之重量%係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量計，交聯水性乳液聚合物之平均粒子大小為低於約400。

陸、英文發明摘要：

Removable pressure sensitive adhesive compositions having enhanced resistance to water-whitening comprising a crosslinked aqueous emulsion polymer are disclosed. The crosslinked aqueous emulsion polymer comprises (a) at least one hydrophobic monomer; (b) greater than 1 wt. % of at least one hydrophilic monomer; (c) greater than 3 wt. % of at least one mono-olefinically unsaturated monomer having an aldehyde or ketone group; (d) optionally at least one partially hydrophilic monomer; and (e) an effective amount of at least one water-soluble or water-dispersible polymerizable surfactant; wherein the crosslinked aqueous emulsion polymer is crosslinked with an effective amount of at least one polyhydrazide crosslinker, the wt. % of monomers (a), (b), (c) and (d) are based on the total weight of monomers (a), (b), (c) and (d), and the mean particle size of the crosslinked aqueous emulsion polymer is less than about 400

拾、申請專利範圍：

1. 一種包含交聯水性乳液聚合物之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑，包含：

(a) 至少一種疏水性單體，其係選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，及至少一個苯乙烯單體與至少一個醇之(甲基)丙烯酸烷酯之混合物，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少4個碳原子，其中當苯乙烯單體存在時，苯乙烯單體存在之量為全部疏水單體混合物之最多約30重量%；

(b) 大於1重量%之至少一種親水性單體；

(c) 大於3重量%之至少一種具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體；

(d) 視需要至少一種局部親水性單體，其係選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分具有1至2個碳原子、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、及其混合物；及

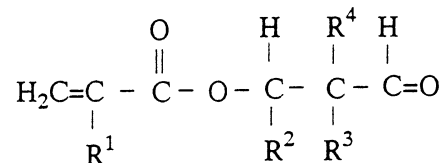
(e) 有效量之至少一種水溶性或水分散性可聚合界面活性劑，其係選自具有終端烯丙胺分子團之化合物、具有至少一個烯基取代基之經取代苯基化合物、聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸鹽、或其混合物；

其中交聯水性乳液聚合物係與至少一種聚醯肼交聯劑交聯，單體(a)、(b)、(c)及(d)之重量%係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量計，而交聯水性乳液聚合物之平均粒子大小為低於約400微米。

2. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該交聯水性乳液聚

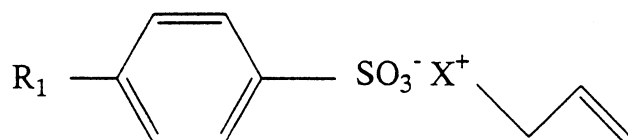
- 合物內之單體(a)之量為約50至約95重量%。
3. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該交聯水性乳液聚合物內之單體(b)之量為約2至約10重量%。
 4. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該交聯水性乳液聚合物內之單體(c)之量為約3.5至約20重量%。
 5. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該交聯水性乳液聚合物內之單體(d)之量為約0至約45重量%。
 6. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該水性乳液聚合物之pH為至少6。
 7. 如申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含非可聚合界面活性劑。
 8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該可移除之抗水白色壓力敏感型黏合劑在黏合劑失效模式下之剝離強度為低於約2.5磅/每吋剝離力。
 9. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該單體(a)係選自丙烯酸異辛酯、丙烯酸-4-甲基-2-戊酯、丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸異癸酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸異癸酯、及其混合物。
 10. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該單體(b)係選自單烯烴單羧酸、單烯烴二羧酸、丙烯酸2-羥基乙酯、及其混合物。
 11. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該單體(c)係選自丙烯醛、甲基丙烯醛、乙烯苯醛、巴豆醛、下式之(甲基)丙

烯氧基烷基丙醛



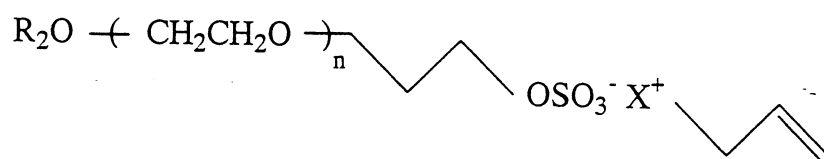
其中 R^1 為 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ 、 R^2 為 $-\text{H}$ 或具有 1 至 3 個碳原子之烷基、 R^3 為具有 1 至 3 個碳原子之烷基、及 R^4 為具有 1 至 4 個碳原子之烷基、乙醯醋酸乙烯酯基、乙醯醋酸烯丙酯基、乙烯甲基酮、乙烯苯甲酮基、甲基丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯基、乙烯乙酮基、乙烯異丁酮基、乙烯丁酮基、二丙酮(甲基)丙烯酸醯胺基、二丙酮(甲基)丙烯酸酯基、丙烯酸丙酮酯基、丙烯酸-2-羥基丙酯-醋酸乙醯酯基、1,4-丁二醇丙烯酸酯-醋酸乙醯酯基、及其混合物。

12. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該單體(d)係選自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、及其混合物。
13. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑含有選自磺酸鹽烯丙胺分子團、硫酸鹽烯丙胺分子團及磷酸鹽烯丙胺分子團之親水性部份及選自 $-\text{R}$ 或具有式 $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 之基團之疏水性部份；其中 R 為烷基或經烷基取代之苯基，其中烷基具有 1 至 20 個碳原子，及 n 為 2 至 100。
14. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之烷基磺酸之烯丙胺鹽



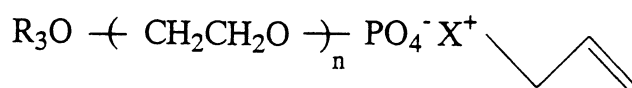
其中 R_1 為具有 1 至 20 個碳原子之烷基， X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 及 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。

15. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之烷醚硫酸之烯丙胺鹽



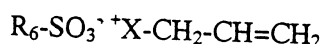
其中 R_2 為具有 1 至 20 個碳原子之烷基， n 為 2 至 100，及 X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 或 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。

16. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之磷酸酯之烯丙胺鹽



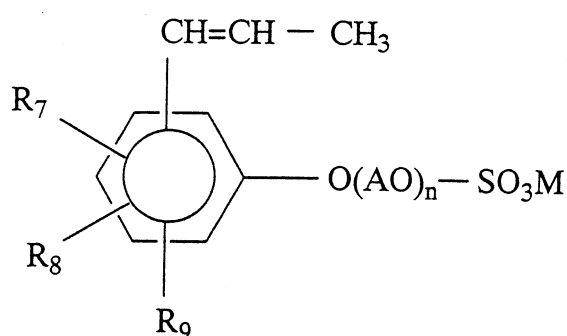
其中 R_3 為烷基或經烷基取代之苯基，其中烷基具有 1 至 20 個碳原子， n 為 2 至 100 之整數，及 X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 及 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。

17. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之硫酸之烯丙胺鹽



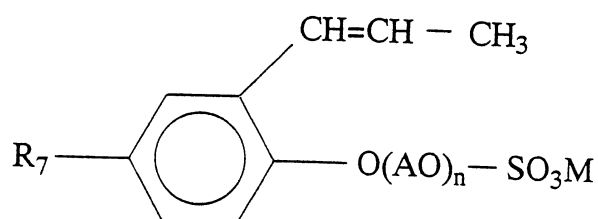
其中 R_6 為具有 6 至 20 個碳原子之烷基， X^+ 係選自 $^+NH_3$ 、 $^+NH_2R_4$ 及 $^+NHR_4R_5$ ，其中 R_4 及 R_5 獨立選自 C_1 - C_4 烷基或羥基烷基。

18. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之經取代苯基化合物



其中 R_7 為含有 6 至 18 個碳原子之烷基、烯基或芳烷基； R_8 為氫原子或含有 6 至 18 個碳原子之烷基、烯基或芳烷基； R_9 為氫原子或丙烯基；A 為含有 2 至 4 個碳原子之未經取代或經取代伸烷基；n 為 1 至約 200 之整數；及 M 為鹼金屬、銨離子或烷醇胺殘基。

19. 如申請專利範圍第 18 項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之經取代苯基化合物

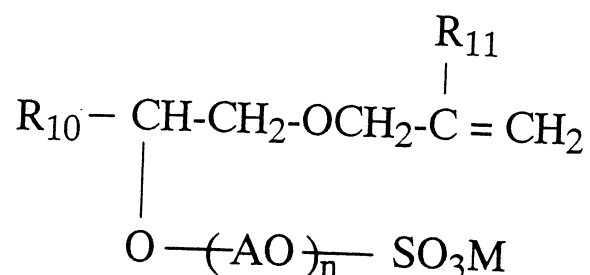


20. 如申請專利範圍第 19 項之組合物，其中 R_7 為烷基、A 為伸

乙基及M為鹼金屬或銨離子。

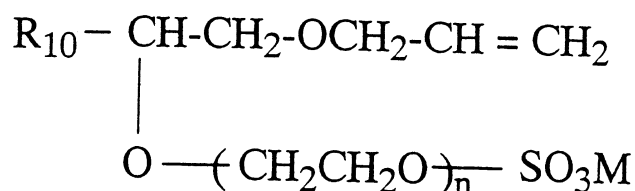
21. 如申請專利範圍第20項之組合物，其中R₇為壬基、n為約10至約30，及M為銨離子。

22. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸鹽：



其中R₁₀為含有8至30個碳原子之烷基；R₁₁為氫或甲基；A為含有2至4個碳原子之未經取代或經取代之伸烷基；n為0或1至約200之整數；M為鹼金屬、銨離子或烷醇胺殘基。

23. 如申請專利範圍第22項之組合物，其中該可聚合界面活性劑為具有下式之聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷醚硫酸鹽：

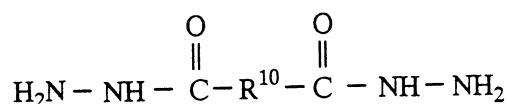


其中R₁₀為含有8至14個碳原子之烷基；n為1至約200之整數。

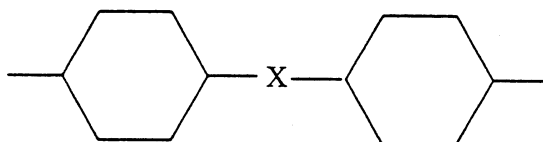
24. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚醯肼係選自二

醯肼、三醯肼、四醯肼、雙-半卡必肼、芳香族聚羧酸聚醯肼(bis-semicarbizides)、及其混合物。

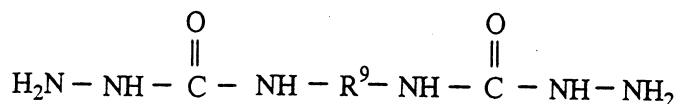
25. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚醯肼係選自下式表示之二醯肼



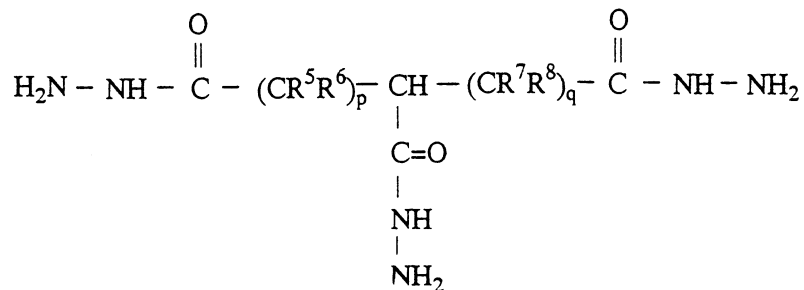
其中 R¹⁰ 係選自具有 0 至約 10 個碳原子，較佳為 2 至約 10 個碳原子之直線或分支二價伸烷基、具有 4 至約 8 個碳原子之二價脂環基、二價芳香族環或



其中環為脂環或芳香族環而X係選自-O-, -S-, -SO₂-, 及 -C(O)-; 雙-半卡必肼，如該等下式所表示者



其中 R⁹ 為具有 2 至約 7 個碳原子之二價直鏈或支鏈伸烷基或具有 6 至約 8 個碳原子之二價碳環基；三醯肼，如下式所表示



其中 R^5 - R^8 係獨立選自 H 及 OH， p 為 0 至 3 之整數， q 為 2 至 8 之整數，但其限制條件為 $p+q \leq 8$ 而 $p < q$ ；及其混合物。

26. 如申請專利範圍第 25 項之組合物，其中該聚醯肼係選自草酸二醯肼、丙二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼；順丁烯二酸二醯肼、反丁烯二酸二醯肼、依康酸二醯肼；碳酸二醯肼；酞酸二醯肼、對酞酸二醯肼、異酞酸二醯肼；1,2,4-丁烷三碳醯肼、1,1,4-丁烷三碳醯肼、1,2,5-戊烷三碳醯肼、1,3,6-己烷三碳醯肼、1,3,7-庚烷三碳醯肼、1-羥基-1,2,4-丁烷三碳醯肼、及其混合物。

27. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，進一步包含非可聚合界面活性劑。

28. 一種包含交聯水性乳液聚合物之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑，其包含：

(a) 約 70 至約 90 重量%之至少一種疏水性單體，其係選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少 4 個碳原子，及至少一個苯乙烯單體與至少一個醇之(甲基)丙烯酸烷酯之混合物，其中醇之烷基部分為直線或分支並含有至少 4 個碳原子，其中當苯乙烯單體存在時，該苯乙烯單體存在之量為全部疏水單體混合物之最多約 30 重量%；

(b) 約 2 至約 10 重量%之至少一種親水性單體；

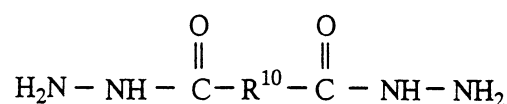
(c) 大於 3 至約 20 重量%之至少一種具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體；

(d) 0至約45重量%之至少一種局部親水性單體，選自醇之(甲基)丙烯酸烷酯，其中醇之烷基部分具有1至2個碳原子、N-乙烯基-2-吡咯烷酮；及其混合物；及

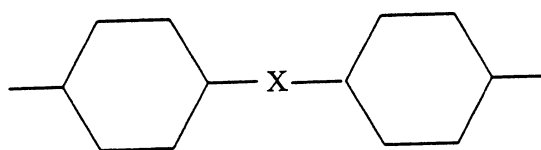
(e) 約0.1至約5重量%之至少一種水溶性或水分散性可聚合界面活性劑，選自具有終端烯丙基胺分子團之化合物、具有至少一個烯基取代基之經取代苯基化合物、聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸鹽、及其混合物；

其中該交聯水性乳液聚合物係與至少一種聚醯肼交聯劑交聯，單體(a)、(b)、(c)及(d)之重量%及可聚合界面活性劑(e)之重量%係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量計，而該交聯水性乳液聚合物之平均粒子大小為低於約400微米。

29. 如申請專利範圍第28項之組合物，其中該聚醯肼係選自下式表示之二醯肼

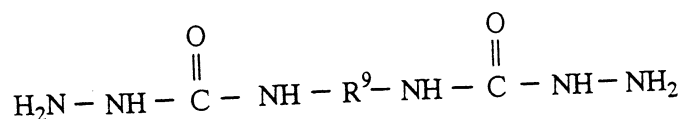


其中R¹⁰係選自具有0至約10個碳原子，較佳為2至約10個碳原子之直線或分支二價伸烷基、具有4至約8個碳原子之二價脂環基、二價芳香族環或

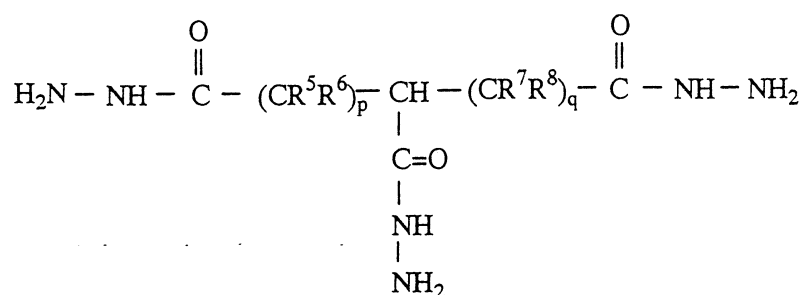


其中環為脂環或芳香族環而X係選自-O-,-S-,-SO₂-、及

-C(O)-；雙-半卡必肼，由下式所表示



其中 R^9 為具有 2 至約 7 個碳原子之二價直鏈或支鏈伸烷基或具有 6 至 8 個碳原子之二價碳環基，三醯肼，如下式所表示



其中 R^5 - R^8 係獨立選自 H 或 OH， p 為 0 至 3 之整數， q 為 2 至 8 之整數，但其限制條件為 $p+q \leq 8$ 而 $p < q$ ；及其混合物。

30. 如申請專利範圍第 29 項之組合物，其中該聚醯肼係選自草酸二醯肼、丙二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼；順丁烯二酸二醯肼、反丁烯二酸二醯肼、依康酸二醯肼；碳酸二醯肼；酞酸二醯肼、對酞酸二醯肼、異酞酸二醯肼；1,2,4-丁烷三碳醯肼、1,1,4-丁烷三碳醯肼、1,2,5-戊烷三碳醯肼、1,3,6-己烷三碳醯肼、1,3,7-庚烷三碳醯肼、1-羥基-1,2,4-丁烷三碳醯肼、及其混合物。

31. 如申請專利範圍第 29 項之組合物，其中該聚醯肼為脂肪族二羧酸二醯肼。

32. 如申請專利範圍第 30 項之組合物，其中該聚醯肼為己二

酸二醯肼。

33. 如申請專利範圍第28項之組合物，其進一步包含非可聚合界面活性劑。

34. 一種包含交聯水性乳液聚合物之可移除之抗水白性壓力敏感型黏合劑，其包含：

(a) 約70至約90重量%之至少一種疏水性單體，選自丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之混合物、及苯乙烯與丙烯酸丁酯與丙烯酸2-乙基己酯之至少一個之混合物，其中當苯乙烯存在時，該苯乙烯存在之量為全部疏水單體混合物之最多約30重量%；

(b) 約2至約10重量%之至少一種親水性單體，其係選自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸2-羥基乙酯、及其混合物；

(c) 3.5至約20重量%之至少一種具有醛或酮基之單烯烴系不飽和單體，其係選自二丙酮丙烯醯胺、二丙酮丙烯酸酯、丙烯醛、及其混合物；

(d) 0至約25重量%之至少一種局部親水性單體，其係選自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、及其混合物；

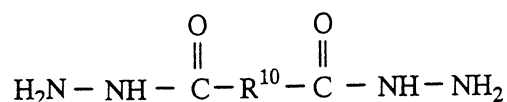
(e) 約0.1至約5重量%之至少一種水溶性或水分散性可聚合界面活性劑，選自具有終端烯丙基胺分子團之化合物、具有至少一個烯基取代基之經取代苯基化合物、聚氧伸烷-1-(烯丙氧基甲基)烷基醚硫酸鹽、及其混合物；及

(f) 約0.1至約2重量%之至少一種非可聚合離子界面活

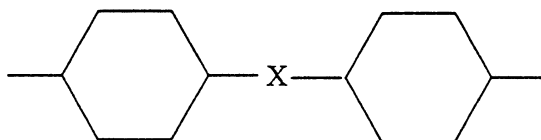
性劑；

其中該交聯水性乳液聚合物係與有效量之至少一種聚醯肼交聯劑交聯，單體(a)、(b)、(c)及(d)之重量%、可聚合界面活性劑(e)之重量%及非可聚合界面活性劑(f)之重量%係以單體(a)、(b)、(c)及(d)之全部重量計，而該交聯水性乳液聚合物之平均粒子大小為低於約400微米。

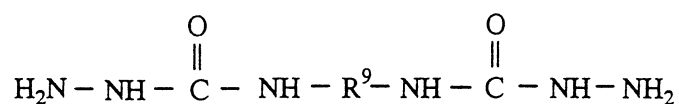
35. 如申請專利範圍第34項之組合物，其中該聚醯肼係選自下式表示之二醯肼



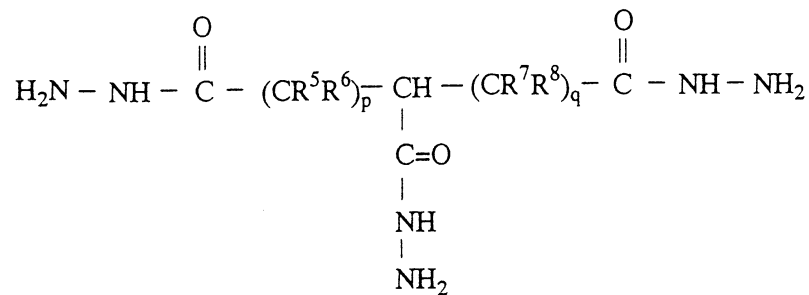
其中 R^{10} 係選自具有0至約10個碳原子，較佳為2至約10個碳原子之直線或分支二價伸烷基、具有4至約8個碳原子之二價脂環基、二價芳香族環或



其中環為脂環或芳香族環而X係選自-O-,-S-,-SO₂-,-及-C(O)-；雙-半卡必肼，由下式所表示



其中 R^9 為具有2至約7個碳原子之二價直鏈或支鏈伸烷基或具有6至約8個碳原子之二價碳環基，三醯肼，如下式所表示



其中 R^5 - R^8 係獨立選自 H 及 OH， p 為 0 至 3 之整數， q 為 2 至 8 之整數，但其限制條件為 $p+q \leq 8$ 而 $p < q$ ；或其混合物。

36. 如申請專利範圍第 35 項之組合物，其中該聚醯肼係選自草酸二醯肼、丙二酸二醯肼、琥珀酸二醯肼、戊二酸二醯肼、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼；順丁烯二酸二醯肼、反丁烯二酸二醯肼、依康酸二醯肼；碳酸二醯肼；酞酸二醯肼、對酞酸二醯肼、異酞酸二醯肼；1,2,4-丁烷三碳醯肼、1,1,4-丁烷三碳醯肼、1,2,5-戊烷三碳醯肼、1,3,6-己烷三碳醯肼、1,3,7-庚烷三碳醯肼、1-羥基-1,2,4-丁烷三碳醯肼、或其混合物。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)